

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИГАТУ-
РЫ
МЕТОДОМ ВНЕПЕЧНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

*Канд. техн. наук, доц. СЛУЦКИЙ А. Г., докт. техн. наук КАЛИНИЧЕНКО А. С.,
инж. ШЕЙНЕРТ В. А.*

Белорусский национальный технический университет

Важнейшим условием повышения качества и эффективности производства продукции машиностроения нашей страны являются расширение сортамента и повышение качества металлургической продукции и, в первую очередь, создание и внедрение в производство легированных сталей и сплавов, обладающих новыми, более высокими эксплуатационными характеристиками.

В последние годы в решении этой задачи все большее значение приобретает легирование стали технически чистыми металлами, ферросплавами и лигатурами, получаемыми металлургическими методами. В настоящее время свыше 20 элементов периодической системы в виде металлургических сплавов вводят в сталь, а также в сплавы на никелевой, кобальтовой, титановой и других основах. Потребителями таких ферросплавов и лигатур, поставляемых исключительно по импорту, являются металлургические и литейные производства Республики Беларусь. Поэтому важнейшая задача – разработка отечественного производства лигатур, что позволит снизить зависимость от импорта.

Наиболее широкое распространение среди металлургических процессов производства ферросплавов получила алюминотермия, основанная на восстановлении алюминия металлов из их кислородных или иных соединений. К числу основных преимуществ, способствующих широкому распространению алюминотермических процессов, следует отнести:

- высокую восстановительную способность алюминия, позволяющую получать этим методом сплавы большинства технически важных металлов;
- возможность получения более низких содержаний вредных примесей, особенно углерода, чем при использовании других металлургических процессов;
- несложное производство, более безопасное хранение и использование алюминиевого порошка по сравнению с порошками таких восстановителей, как магний или кальций;
- относительно небольшие затраты на аппаратное оформление процесса и легкость моделирования промышленной плавки в экспериментальных условиях [1, 2].

Сырьем для производства ферромolibдена служат кварцево-молибденитовые, медно-молибденитовые и молибдено-вольфрамовые руды, основным молибденсодержащим минералом которых является молибденит MoS_2 . Обогащают такое сырье преимущественно флотацией, в результате чего получают молибденовые концентраты, содержащие до 35 % серы [3, 4].

Для перевода молибдена в оксидную форму концентрат подвергают окислительному обжигу и полученный огарок восстанавливают на ферромolibден. При этом возможно использование углеродистого восстановителя, но в этом случае образование карбидов приводит к получению высокоуглеродистого сплава, тогда как содержание углерода в товарном ферромolibдене должно быть не более 0,05–0,50 %. В этой

связи широко (особенно в России) применяют силикотермическое восстановление [5]. По этой технологии в качестве восстановителя используют ферросилиций, а также алюминий, силикоалюминий или ферросиликоалюминий для обеспечения требуемой термичности. Для разжижения высококремнеземистого шлака в шихту добавляют плавиковый шпат и известь. Кроме того, в шихту добавляют железную руду в качестве флюса и источника дополнительного железа и кислорода.

Внепечное силикотермическое восстановление ведут в футерованном шамотном горне, установленном в песочное основание с углублением для выплавляемого сплава. Над горном устанавливают зонт системы пылеулавливания. Плавку ведут с верхним или нижним запалом (запальная смесь – смесь стружки магнезиевого сплава, алюминиевой крупки и селитры). После окончания основной реакции расплав выдерживают в горне для отстаивания королек, находящихся в шлаке. По окончании процесса шлак выпускают и через желоб подают в бассейн для грануляции, а блок ферромolibдена охлаждают и дробят. Отходы дробления переплавляют в небольшой (2,5 МВ·А) электропечи. Извлечение молибдена из сырья составляет 98,7–99,0 % (с учетом оборотов). Куски ферромolibдена могут быть очень неоднородны по составу, поэтому иногда организуют их дополнительный рафинировочный переплав.

Целью настоящих исследований является разработка импортозамещающей и энергосберегающей технологии получения молибденсодержащей лигатуры методом внепечной металлургии для последующего легирования специальных чугунов и сталей. В основу процесса было положено алюминотермическое восстановление. По правилу, сформулированному С. Ф. Жемчужным, для успешного течения алюминотермического процесса без внешнего подогрева необходимо, чтобы приход теплоты составлял не менее 2300 Дж на 1 г смеси. Допустив независимость тепловых эффектов от температуры, удельное количество теплоты, приходящейся на 1 г смеси (термичность), можно найти из уравнения [6]

$$q = -\frac{\Delta H^\circ}{\sum M_{\text{исх. в-в}}}, \quad (1)$$

где $\sum M_{\text{исх. в-в}}$ – сумма молекулярных и атомных весов исходных веществ, взятых в стехиомет-

рическом соотношении, г/моль; ΔH° – тепловой эффект восстановительной реакции, Дж/моль.

На рис. 1 представлены результаты расчета термичности восстановительных смесей на основе алюминия и ряда оксидов металлов.

Линия на рис. 1 соответствует значению термичности 2300 Дж/г, ниже которой требуется подогрев смеси для успешного протекания процесса. Видно, что по оксиду молибдена этот показатель составляет порядка 4700 Дж/г. Это позволяет осуществлять восстановительную плавку без внешнего подогрева смеси.

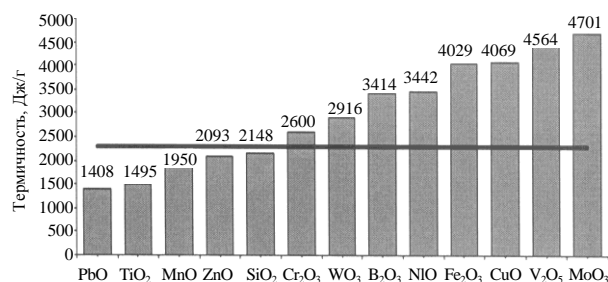


Рис. 1. Термичность восстановительных смесей на основе оксидов металлов

Для уточнения особенностей процесса получения лигатуры методом алюминотермии первоначально были проведены опыты по получению чистого молибдена. На основе расчетов реакций был подобран состав смеси. Ввиду того что термичность смеси, содержащая оксид молибдена, достаточно высокая, в ее состав дополнительно вводили оксид алюминия для замедления реакций. Расчетное количество оксида молибдена, восстановителя и оксида алюминия тщательно перемешивалось и засыпалось в графито-шамотный тигель. Для иницирования процесса использовалась специальная запальная смесь. Первые эксперименты показали, что, несмотря на наличие в смеси оксида алюминия, восстановительный процесс протекал очень активно и сопровождался выбросами части продуктов реакции за пределы тигля. Такой ход протекания процесса не позволил получить качественный слиток молибдена.

Исследование процесса получения молибденсодержащей лигатуры проводили на смесях, в состав которых входили молибденовый концентрат, порошки чистых алюминия и железа, оксида железа, извести. Экспериментально установлено, что для различных вариантов восстановительной плавки металлургический выход по лигатуре колеблется от 57 % до 95 %. Исследования показали, что характер протека-

ния восстановительных процессов в зависимости от состава смеси различный. Там, где восстановительная реакция протекала очень активно с выбросами продуктов за пределы тигля, металлургический выход по лигатуре был невысокий. При этом в большинстве опытов в составе шлака обнаружены корольки сплава.

При металлургическом способе получения ферросплавов, с целью максимального извлечения металла, в составах восстановительных смесей используют шлакообразующие компоненты (известь и плавиковый шпат). Экспериментально установлено, что оптимальная величина добавки CaO, обеспечивающая максимальный металлургический выход лигатуры, составляет 10–12 %, при котором в образовавшемся шлаке практически отсутствуют корольки сплава.

На следующем этапе работы исследовали процесс получения лигатуры с использованием в составе восстановительной смеси промышленных компонентов и отходов. Для этого на специальной лабораторной установке изготовили партию гранулированного алюминия диаметром до 3 мм (восстановителя). Взамен железного порош-

ка использовали дробленую стальную стружку, просеянную на сите с размером ячейки до 10 мм. С целью формирования жидкоподвижного шлака использовали известь в виде порошка.

Расчетное количество компонентов загружали в графитошамотный тигель, который устанавливали под вентиляционным зонтом. Реакция восстановления с использованием промышленных компонентов также протекала активно, но с незначительными выбросами продуктов за пределы тигля. После полного охлаждения извлеченные из тигля слитки и шлак взвешивались. Расчеты показали, что металлургический выход по лигатуре составил 83 %, но при этом в шлаке обнаружены металлические корольки, что подтвердили и результаты химического анализа (табл. 1, рис. 2).

С целью получения более высокого металлургического выхода по слитку лигатуры была выполнена корректировка состава смеси, что позволило повысить выход до 94 %. При этом в шлаковой фазе практически отсутствовали включения лигатуры в виде корольков, что подтвердили и результаты спектрального анализа (табл. 2, рис. 3).

Таблица 1

Химический состав шлака восстановительной плавки лигатуры (в весовых %)

Наименование	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Mo	Итого
Спектр 1	44.00	0.38	0.35	28.88	2.63	0.17	15.03	3.75	4.82	100.00

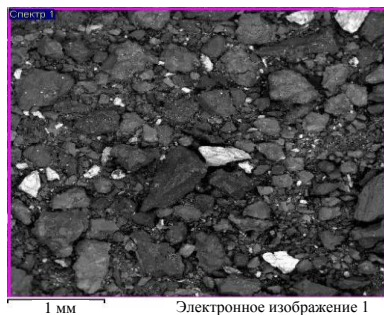


Рис. 2. Общий вид шлака восстановительной плавки лигатуры

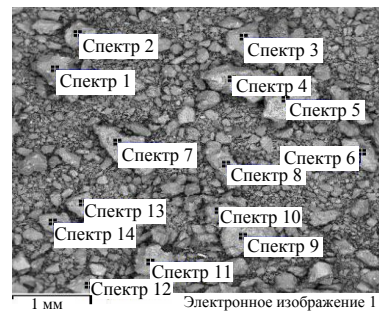


Рис. 3. Общий вид шлака после корректировки технологии

Таблица 2

Химический состав шлака после корректировки технологии

Название ...	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn	Mo
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 1	44.3	1.1	0.1	34.1	1.4	1.6	0.2	15.4		1.4			0.5
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 2	48.7	0.2		33.1	2.1	0.1	0.1	14.7		1.0			0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 3	26.7	0.4	0.1	18.6	2.0	0.2	0.6	11.3		34.1		2.3	3.8
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 4	37.8	0.2	0.1	26.5	3.7	0.1	0.2	29.1		2.3			
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 5	38.6	0.2		28.6	4.3	0.1	0.1	26.4		1.7			
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 6	53.9	0.5	0.1	32.6	1.6	0.2	0.3	10.1		0.6			0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 7	50.4	0.4	0.0	32.6	2.2	0.1		13.2		0.7			0.4
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 8	40.9	0.1	0.1	40.8	1.0	0.1		16.2		0.6			0.2
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 9	45.2	0.2	0.2	26.7	5.9	0.1	0.2	18.6	0.2	2.1	0.3		0.4
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 10	54.9	0.2	0.0	27.3	3.7	0.1	0.1	13.0		0.6			0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 11	39.4	0.2	0.0	34.3	3.5	0.0	0.0	21.2		1.0			0.2
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 12	47.7	0.2	0.1	23.9	2.9	0.1	0.1	21.6		2.9			0.5
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 13	47.4	0.1	0.0	36.5	1.1	0.1		13.3		1.3			0.2
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 14	45.5	0.3	0.8	30.8	1.3	0.1	0.2	9.8		10.4	0.3		0.5

Для отработки полупромышленной технологии получения лигатуры способом алюминотермии восстановительную плавку осуществляли под вентиляционным колпаком в стальном футерованном ковше, который устанавливали в металлический короб и засыпали сухим песком. По мере проплавления шихты производили дозагрузку смеси в ковш до момента его заполнения расплавом шлака и лигатуры. После полного охлаждения содержимое ковша выбивали, полученный слиток отделяли от шлака и взвешивали.

В качестве примера на рис. 4 представлена фотография продуктов восстановительной плавки, на которой четко просматривается компактный слиток под слоем однородного шлака без видимых включений корольков лигатуры. По такой технологии была проведена серия плавок и получена опытная партия молибденсодержащей лигатуры. Расчеты и измерения показали, что металлургический выход по слитку лигатуры в среднем составлял 97 %.



Рис. 4. Общий вид продуктов восстановительной плавки молибденсодержащей лигатуры

В табл. 3 представлены результаты химического анализа опытного образца молибденсодержащей лигатуры, выполненного в лаборатории механико-технологического факультета БНТУ с использованием микроанализатора сканирующего электронного микроскопа Vega 2.

Установлено, что исследованный образец лигатуры в среднем содержит 50,10 % молибдена, около 37,00 % железа, 6,25 % алюминия, 4,68 % кремния, а также примеси марганца и меди.

Промышленные испытания молибденсодержащей лигатуры проводились на Солигорском литейно-механическом заводе «Универсал-Лит», где производится широкая номенклатура отливок, в том числе из низколегированной стали 35ХМЛ, при выплавке которой применяется ферромolibден. Для изучения возможности промышленного применения молибденсодержащей лигатуры, полученной по разработанной технологии, была изготовлена опытно-промышленная партия в количестве 250 кг. Опытные плавки стали проводили в дуговой электропечи емкостью 6 т с основной футеровкой. Лигатура в требуемых количествах вводилась в состав металлизавалки. Всего было проведено восемь плавок и изготовлено порядка 30 т отливок. Отклонений по химическому составу лигатуры и степени усвоения молибдена не наблюдалось. На основе промышленных плавок было сделано заключение о целесообразности использования разработанной молибденсодержащей лигатуры на годовую программу выпуска литья из низколегированной стали типа 35ХМЛ.

Таблица 3

Результаты исследований химического состава лигатуры

Наименование	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Cu	Mo	Итого
Спектр 1	4.79	0.96		0.27	16.17	0.06	77.75	100.00
Спектр 2	3.89	1.02		0.15	79.18	2.10	13.66	100.00
Спектр 3	6.25	4.64		0.15	28.03	0.23	60.70	100.00
Спектр 4	5.68	4.63	0.27	0.21	26.37	0.25	62.59	100.00
Спектр 5	7.93	3.58		0.24	38.75	1.67	47.83	100.00
Спектр 6	6.08	4.73	1.84	0.30	32.77	0.23	54.05	100.00
Спектр 7	16.99	4.93		1.37	36.92	1.30	38.49	100.00
Спектр 8	4.50	6.92		0.25	34.36	0.09	53.88	100.00
Спектр 9	6.04	6.55		0.15	33.23	0.26	53.77	100.00
Спектр 10	2.92	3.30		0.37	45.56	0.50	47.35	100.00
Спектр 11	5.91	7.12	0.01	0.25	32.09	0.16	54.46	100.00
Спектр 12	5.37	4.76		0.17	39.47	0.23	50.00	100.00
Спектр 13	5.16	4.98		0.96	43.75	0.59	44.56	100.00
Спектр 14	5.94	7.46		0.11	31.52	0.17	54.80	100.00

ВЫВОДЫ

1. Анализ технологий получения ферромолибдена показал, что перспективным направлением является алюминотермический способ восстановительной плавки, позволяющий значительно снизить энергетические затраты на получение лигатуры.

2. В результате выполненного термодинамического анализа и расчетов термичности подобраны составы смесей для получения ферромолибдена, включающие оксид молибдена, стальную стружку, гранулированный алюминий, известь, которые обеспечивали протекание процесса алюминотермического восстановления без внешнего подогрева.

3. Установлено, что металлургический выход лигатуры зависит от интенсивности протекания восстановительных реакций. При правильном подборе компонентов смеси металлургический выход лигатуры ферромолибдена составляет 97 %, при этом содержание молибдена находится в пределах 48–52 %, что соответствует расчетным данным.

4. В лабораторных условиях отработана технология получения лигатуры и изготовлена опытная партия. Проведенные промышленные испытания при выплавке низколегированной стали 35ХМЛ показали, что разработанная технология получения ферромолибдена имеет хорошую перспективу для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов, И. П. Введение в металлургию / И. П. Соколов, Н. Л. Пономарев. – М.: Металлургия, 1990. – 134 с.
2. Металлотермические процессы в химии, в металлургии / Под. ред. А. Т. Логвиненко. – Новосибирск: Наука, 1971. – 363 с.
3. Зеликман, А. Н. Молибден / А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1970. – 438 с.
4. Дубровин, А. С. Металлотермия специальных сплавов / А. С. Дубровин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.
5. Исследование силикотермического восстановления окислов молибдена / С. С. Шестаков [и др.] // Сб. тр. ЧЭМК. – Челябинск, 1970. – Вып. 2. – С. 119–125.
6. Казачков, Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е. А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

Поступила 12.04.2012